

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-154813

(43)Date of publication of application : 28.05.2002

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
B82B 1/00  
B82B 3/00  
C23C 14/06  
C23C 14/24  
C23C 14/28  
// D01F 9/133

(21)Application number : 2000-344397

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE &  
TECHNOLOGY CORP  
NEC CORP

(22)Date of filing : 10.11.2000

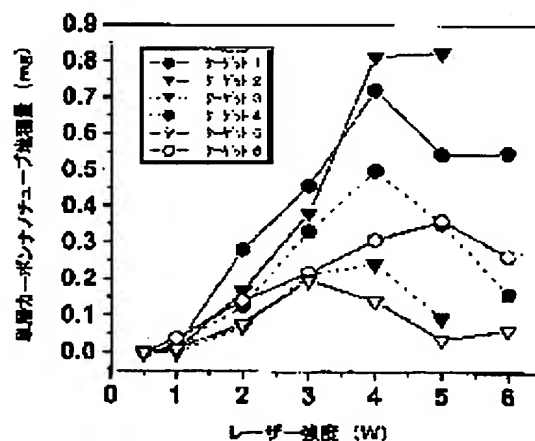
(72)Inventor : IIJIMA SUMIO  
YUDASAKA MASAKO  
CHO TAMIYOSHI

(54) METHOD FOR PRODUCING MONOLAYER CARBON NANOTUBE, MONOLAYER CARBON NANOTUBE OBTAINED BY THE SAME AND POROUS STARTING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing monolayer carbon nanotubes with enhanced production efficiency, monolayer carbon nanotubes obtained by the method and useful for a microsemiconductor, microcapsules, a micromachine, or the like, and to obtain a porous starting material used in the method.

SOLUTION: Energy is supplied to the porous starting material comprising a metal and carbon to obtain the monolayer carbon nanotubes.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3623732

[Date of registration] 03.12.2004

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-154813

(P2002-154813A)

(43)公開日 平成14年5月28日(2002.5.28)

(51)IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
B 8 2 B 1/00		B 8 2 B 1/00	4 K 0 2 9
		3/00	4 L 0 3 7
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	F
14/24		14/24	F

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-344397(P2000-344397)

(22)出願日 平成12年11月10日(2000.11.10)

特許法第30条第1項適用申請有り

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 飯島 澄男

愛知県名古屋市天白区平針1-1110-402

(72)発明者 湯田坂 雅子

茨城県つくば市並木3-17-1 ロイヤル

コーポヨコタ503

(74)代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

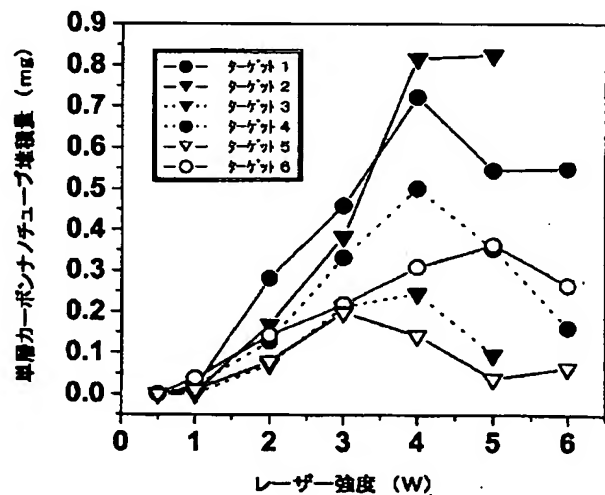
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 単層カーボンナノチューブの製造方法とそれにより得られる単層カーボンナノチューブおよび多孔質体原料

(57)【要約】

【課題】 生成効率がより高められた単層カーボンナノチューブの製造方法と、その方法により得られ、マイクロ半導体、マイクロカプセルおよびマイクロマシンなどに有用な単層カーボンナノチューブ、およびその方法で用いる多孔質体原料を提供する。

【解決手段】 金属と炭素からなる多孔質体原料にエネルギーを供給することで単層カーボンナノチューブを得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属と炭素からなる多孔質体原料にエネルギーを供給することで単層カーボンナノチューブを得ることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 多孔質体原料が、加熱によりガスを発生する金属化合物と炭素を混合圧縮成形し、高温で加熱処理して得たものであることを特徴とする請求項1記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】 金属化合物が、金属の硝酸塩、炭酸塩、酸化物、塩化物、窒化物、硫化物である金属無機化合物、あるいは、金属のフタロシアニン、フェロセン、ニッケロセンである金属有機化合物または錯体のうちの1種または2種以上であることを特徴とする請求項2記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】 金属化合物が、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ と $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ 、あるいは $\text{NiO}$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ の組み合わせであることを特徴とする請求項2または3記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項5】 金属化合物内の金属粒子の平均粒径が20nm以下であることを特徴とする請求項2ないし4いずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項6】 エネルギーの供給をアーク放電法またはレーザーアブレーションにより行うことを特徴とする請求項1ないし5いずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項7】 請求項1ないし6いずれかの単層カーボンナノチューブの製造方法により得られることを特徴とする単層カーボンナノチューブ。

【請求項8】 請求項1ないし6いずれかの単層カーボンナノチューブの製造方法で用いる金属と炭素からなる多孔質体原料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、単層カーボンナノチューブの製造方法とそれにより得られる単層カーボンナノチューブおよび多孔質体原料に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、より生成効率が高められた単層カーボンナノチューブの製造方法と、その方法により得られる、マイクロ半導体、マイクロカプセルおよびマイクロマシンなどに有用な単層カーボンナノチューブおよびその方法で用いる多孔質体原料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】近年、マイクロ半導体等の次世代半導体、マイクロカプセル等の次世代医薬品等に代表されるナノオーダ物質の研究および開発が盛んに行われている。そして、ごく最近では、そのナノオーダ物質の基盤材料として、単層カーボンナノチューブに注目が集まっている。

【0003】単層カーボンナノチューブの製造方法としては、一般的には、アーク放電法やレーザーアブレーション法等が利用されている。アーク放電法は、金属を含む炭素電極間にアーク放電を発生させることで単層カーボンナノチューブを得るものであり、レーザーアブレーション法は、金属を含む炭素ターゲットにレーザーを照射することで単層カーボンナノチューブを得るものである。これらの方法において、単層カーボンナノチューブの原料である炭素電極および炭素ターゲットは、たとえば、2～10 $\mu\text{m}$ 程度の金属単体粒子と炭素粒子とを混合して圧縮成形して焼結した焼結体として用いられている。

【0004】しかしながら、このような原料体を用いる単層カーボンナノチューブの製造方法においては、アーク放電あるいはレーザー照射により供給されたエネルギーが原料体の内部で拡散してしまうため、供給エネルギーの全てを原料の気化に使用できず、効率良く単層カーボンナノチューブを製造することはできなかった。

【0005】そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、効率の良い単層カーボンナノチューブの製造を可能とする方法と、その方法により得られる、マイクロ半導体、マイクロカプセルおよびマイクロマシンなどに有用な単層カーボンナノチューブを提供することを課題としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

【0007】すなわち、まず第1には、この出願の発明は、金属と炭素からなる多孔質体原料にエネルギーを供給することで単層カーボンナノチューブを得ることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を提供する。

【0008】そして第2には、この出願の発明は、上記第1の発明において、多孔質体原料が、加熱によりガスを発生する金属化合物と炭素を混合圧縮成形し、高温で加熱処理して得たものであることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第3には、金属化合物が、金属の硝酸塩、炭酸塩、酸化物、塩化物、窒化物、硫化物である金属無機化合物、あるいは、金属のフタロシアニン、フェロセン、ニッケロセンである金属有機化合物または錯体の1種または2種以上であることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第4には、金属化合物が、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ と $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ 、あるいは $\text{NiO}$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ の組み合わせであることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第5には、金属化合物内の金属粒子の平均粒径が20nm以下であることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、加えて、第6に

は、エネルギーの供給をアーク放電法またはレーザーアブレーションにより行うことを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を提供する。

【0009】さらに、第7には、この出願の発明は、上記第1ないし第6いずれかの発明の単層カーボンナノチューブの製造方法により得られることを特徴とする単層カーボンナノチューブを、また、第8には、上記第1ないし第6いずれかの発明の単層カーボンナノチューブの製造方法で用いる金属と炭素からなる多孔質体原料をも提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0011】まず、この出願の発明が提供する単層カーボンナノチューブの製造方法は、金属と炭素からなる多孔質体原料にエネルギーを供給することで単層カーボンナノチューブを得ることを特徴としている。

【0012】すなわち、この出願の発明者らは、単層カーボンナノチューブの原料体として従来より広く一般に用いられてきた金属を含む炭素の焼結体を用いる代わりに、多孔質体原料を用いることにより、原料体内での供給エネルギーの拡散を抑制し、原料気化のためのエネルギー効率を劇的に増加できることを見出した。

【0013】この多孔質体原料は、触媒として、Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh等の金属を炭素中に混入させ、多孔質体としたものを用いることができる。金属の混合率は必要量でよく、約1原子%程度あれば十分である。

【0014】このような多孔質体原料にエネルギーを供給することで、供給エネルギーの拡散を抑制し、効率良く単層カーボンナノチューブを製造することができる。エネルギーの供給手段としては、たとえば、アーク放電法やレーザーアブレーション法等の、一般に利用されている各種の方法を適用することができる。

【0015】この出願の発明における多孔質体原料は、たとえば、加熱によりガスを発生する上記金属の金属化合物と炭素を混合、圧縮成形し、そのガス発生温度以上の高温で加熱処理することで簡便に作製することができる。多孔質体原料の形状等は任意とすることができる。

【0016】この場合、金属化合物としては、たとえば、上記金属の硝酸塩、炭酸塩、酸化物、塩化物、窒化物、硫化物、あるいは、フタロシアニン、フェロセン、ニッケロセンまたは錯体等のうちの1種または2種以上を用いることができる。さらには、金属化合物としては、NiOとCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、さらには、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6(H<sub>2</sub>O)とCo(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6(H<sub>2</sub>O)を用いることが好適な例として示される。

【0017】これらの金属化合物、たとえば、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6(H<sub>2</sub>O)とCo(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6(H<sub>2</sub>O)は、加熱されると、水、窒素および酸素に分解されてガスを発生する。そして、たとえば、昇温速度30℃/min、バックグラウンド圧力1×10<sup>-5</sup> Paで測定したスペクトラム量から、窒化物の分解によるガス生成温度は800 K以下と類推され、生成されたガスは1470 Kでほぼなくなることが確認されている。

【0018】すなわち、この出願の発明においては、このような加熱によるガスの発生により、単層カーボンナノチューブ原料の成形体を多孔質化するようにしている。そして、この多孔質体原料は、従来より一般的に用いられてきた焼結体原料とはその構造を大きく異なるものとする。

【0019】以上のことからわかるように、この出願の発明における金属化合物としては、金属の硝酸塩を用いることが好ましい。その化学式からも明らかに、たとえば、酸化物よりも窒化物の方がその分解過程におけるガス発生量が多く、多孔質体原料の作製に有用である。

【0020】さらに、この出願の発明において、金属化合物内の金属粒子は、粒径が約20 nm以下と小さい方が、より効率良く単層カーボンナノチューブを製造することができる。たとえば、直径20 nmの金属粒子を含む多孔質体原料を用いた場合には、直径2~10 μmの金属粒子を含む多孔質体原料を用いた場合と比較して、製造される単層カーボンナノチューブの量が約1.4倍にも増加されることが確認されている。

【0021】これによって、マイクロ半導体、マイクロカプセル等のナノオーダー物質の基盤材料として有用な単層カーボンナノチューブを、効率良く、すなわち低コストで大量に得ることができる。

【0022】以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0023】

【実施例】単層カーボンナノチューブの原料としてのターゲット材を様々に変化させ、レーザーアブレーション法を利用して単層カーボンナノチューブを製造した。なお、レーザーにはNd:YAGレーザー（波長532 nm、パルス長さ6~7ナノ秒、周波数10 Hz、ビーム直径3 mm、アブレーション時間60秒）を用い、アルゴンガス600 Torr、温度1470 Kの条件で行なった。

【0024】ターゲット材としては、表1に示した6種類のターゲットを用いた。

【0025】

【表1】

5

ターゲット		配 合 (atm%)			金属含有率 (atm%)	原 料 (金属、金属化合物)	備考
		C	Ni	Co			
1	CNiCo 多孔質体	99.80	0.10	0.10	0.20	硝酸塩 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	本発明例
2		99.48	0.26	0.26	0.52		
3		99.76	0.12	0.12	0.24	酸化物 $\text{NiO}$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$	
4		99.40	0.30	0.30	0.60		
5	CNiCo 焼結体	99.76	0.12	0.12	0.24	直径 2~10 $\mu\text{m}$ の $\text{Ni, Co}$ 金属粒子	比較例
6		99.40	0.30	0.30	0.60		

【0026】ターゲット1~4は、この出願の発明によるものであり、原料の金属化合物として、ターゲット1および2は、硝酸塩である $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ を、ターゲット3および4は、酸化物である $\text{NiO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ を用いて作成した多孔質体ターゲットである。なお、ターゲット1~4に含まれる金属粒子の大きさは、~10  $\mu\text{m}$ 程度であった。

【0027】一方の、ターゲット5、6は、従来より一般に使用されているものであり、5~10  $\mu\text{m}$ のグラフアイト粉末と、2~7  $\mu\text{m}$ のNiおよびCo粒子を配合して焼結させた、焼結体ターゲットである。

<A> ターゲット1~6を用い、レーザー強度を変化させて単層カーボンナノチューブを製造した。その結果、レーザーアブレーション装置のチャンバー出口付近に、単層カーボンナノチューブが堆積物として生成しているのが確認された。

【0028】図1に、ターゲット1~6を用いた場合の、レーザー強度と単層カーボンナノチューブの堆積量との関係を示した。図1より、単層カーボンナノチューブの堆積量はレーザー強度と金属含有率に依存することが分かった。

【0029】金属含有率が同程度のターゲット1、3、5とターゲット2、4、6を比較すると、この出願の発明であるターゲット1~4を用いた場合には、従来のターゲット5、6を用いた場合よりも、より多くの単層カーボンナノチューブが得られることが示された。

【0030】さらに、硝酸塩を用いて作製したこの出願の発明のターゲット1、2は、酸化物を用いて作製したターゲット3、4よりも1.7~2.4倍程度多くの単層カーボンナノチューブを生成できることが確認された。

<B> 上記<A>で得られた堆積物が単層カーボンナノチューブであることを確認するために、堆積物のラマンスペクトラムを測定した。ターゲット2、4、6についてのラマンスペクトラムの測定結果を図2に示した。

【0031】これらのラマンスペクトラムには、165  $\text{cm}^{-1}$ 、1565  $\text{cm}^{-1}$  および1592  $\text{cm}^{-1}$  付近に吸収ピークが見られた。さらに、 $\text{C}_{60}$  に特有の1470  $\text{cm}^{-1}$  と、アモルファスカーボンに特有の1350  $\text{cm}^{-1}$  にも小さいピークが見られた。

【0032】このことから、それぞれのターゲットから

生成された堆積物が単層カーボンナノチューブであることが確認された。

【0033】また、この出願の発明におけるターゲットは、その構造は異なるものの、本質的な構成は従来のものと同じであることもわかった。

<C> 各ターゲットの微細構造を詳細に観察するために、ターゲットの断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。ターゲット1、3、5のSEM像を、それぞれ図3~図5に示した。

【0034】この出願の発明のターゲット1および3は、従来のターゲット5に比べ、非常に大きな孔を有する多孔質構造からなることが確認された。さらには、ターゲット1の方がターゲット3よりも、より大きな孔からなる多孔質構造であることが示された。

<D> ターゲットの原料として用いた金属化合物内の金属粒子の大きさが、単層カーボンナノチューブ生成量に及ぼす影響を調べた。

【0035】前記表1に示した、この出願の発明のターゲット材1、2、3について、金属化合物内の金属粒子の粒径を(a)20 nm、(b)10  $\mu\text{m}$ 程度としたものを用意し、それぞれ、ターゲット1a、ターゲット1b、ターゲット2a、...とした。また、従来のターゲット材5についても、原料の金属粒子の粒径を20 nmとしたものを用意し、ターゲット5aとした。

【0036】これら7種類のターゲットを用い、レーザー強度を変化させて単層カーボンナノチューブを製造した。その結果を図6に示した。

【0037】ターゲット1a~ターゲット3bについては、粒径20 nmの金属粒子を用いたものの方が、粒径10  $\mu\text{m}$ の金属粒子を用いたものよりも、多量の単層カーボンナノチューブを製造できることが確認された。

【0038】また、粒径20 nmの金属粒子を用いたターゲット1a、ターゲット2a、ターゲット3aおよびターゲット5aを比較すると、この出願の発明のターゲットターゲット1a、ターゲット2a、ターゲット3aの方が、従来のターゲット5aよりも単層カーボンナノチューブの生成効率がよいことが示された。

【0039】もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0040】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によ

って、生成効率がより高められた単層カーボンナノチューブの製造方法と、その方法により得られ、マイクロ半導体、マイクロカプセルおよびマイクロマシンなどに有用な単層カーボンナノチューブ、およびその方法に用いる多孔質原料が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における各種ターゲットの、レーザー強度と単層カーボンナノチューブの堆積量との関係を示した図である。

【図2】実施例における各種ターゲットの、ラマンシフト\*10

\*トとその強度との関係を示した図である。

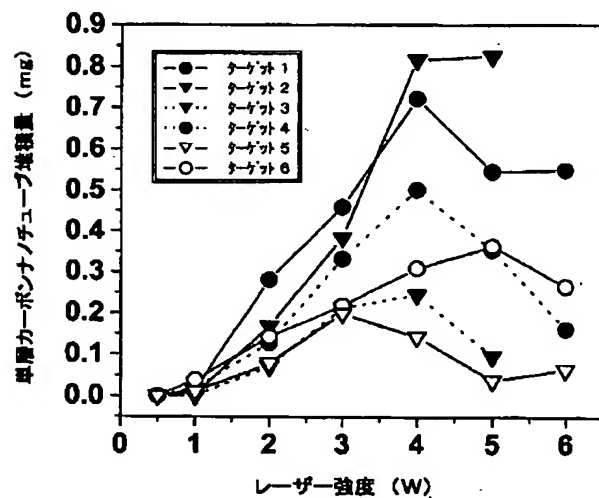
【図3】実施例におけるターゲット1の断面のSEM像を示した図である。

【図4】実施例におけるターゲット3の断面のSEM像を示した図である。

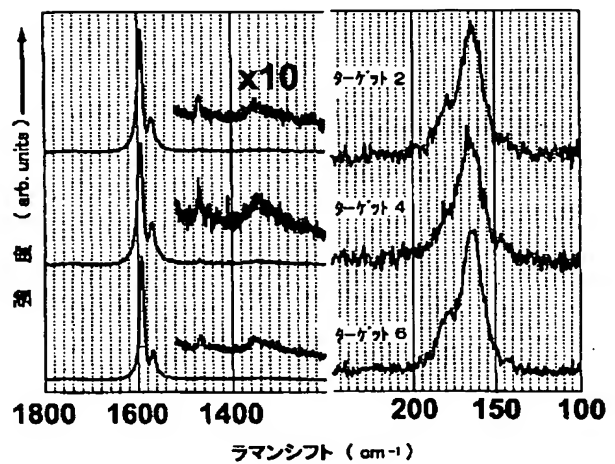
【図5】実施例におけるターゲット5の断面のSEM像を示した図である。

【図6】実施例における各種ターゲットの、レーザー強度と単層カーボンナノチューブの堆積量との関係を示した図である。

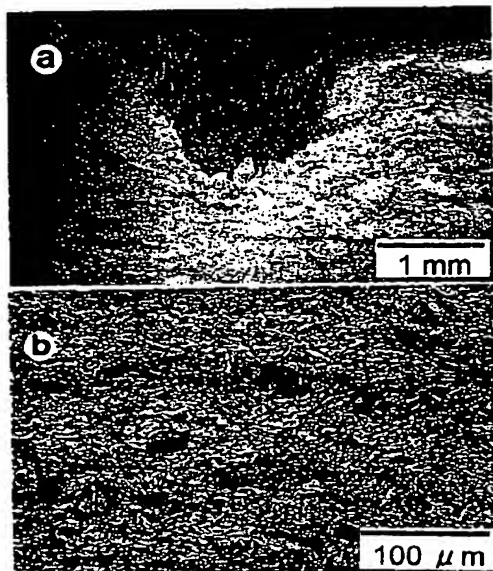
【図1】



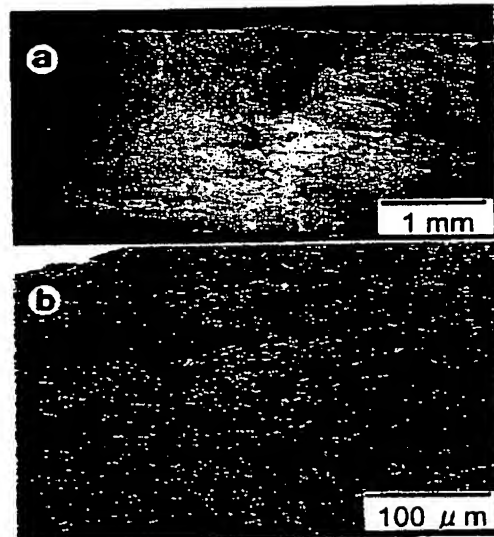
【図2】



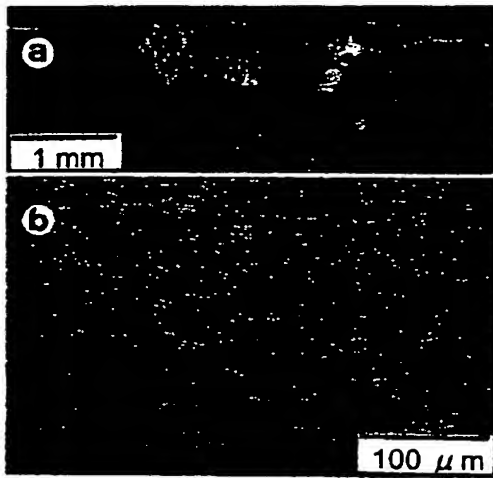
【図3】



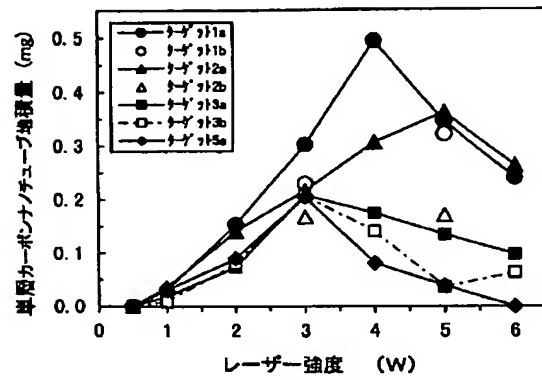
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 2 3 C 14/28  
// D 0 1 F 9/133

識別記号

F I

C 2 3 C 14/28  
D 0 1 F 9/133

テ-マコード (参考)

(72)発明者 張 民芳  
茨城県つくば市谷田部4774-1 東谷田川  
団地2-308

Fターム(参考) 4G046 CA00 CB01 CC06  
4K029 BA34 BB00 BD01 CA03 DB05  
DB20  
4L037 CS03 FA03 FA04 FA05 PA03  
PA05 PA06 PA24 UA20



**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the monolayer carbon nanotube characterized by obtaining a monolayer carbon nanotube by supplying energy to the porous body raw material which consists of a metal and carbon.

[Claim 2] The manufacture approach of the monolayer carbon nanotube according to claim 1 which carries out mixed compression molding of the metallic compounds and carbon to which a porous body raw material generates gas with heating, and is characterized by heat-treating and obtaining at an elevated temperature.

[Claim 3] The manufacture approach of the monolayer carbon nanotube according to claim 2 characterized by being one sort in the organic metal compound whose metallic compounds are a metaled nitrate, a carbonate, an oxide, a chloride, a nitride, the metal inorganic compound that is a sulfide or a metaled phthalocyanine, a ferrocene, and nickelocene, or a complex, or two sorts or more.

[Claim 4] The manufacture approach of a monolayer carbon nanotube according to claim 2 or 3 that metallic compounds are characterized by being the combination of nickel (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>6 (H<sub>2</sub>O), Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>6 (H<sub>2</sub>O), or NiO and Co 3O<sub>4</sub>.

[Claim 5] claim 2 characterized by the mean particle diameter of the metal particles in metallic compounds being 20nm or less thru/or 4 -- the manufacture approach of a monolayer carbon nanotube given in either.

[Claim 6] claim 1 characterized by supplying energy by the arc discharge method or the ZAAPURESHON thru/or 5 -- the manufacture approach of a monolayer carbon nanotube given in either.

[Claim 7] claim 1 thru/or 6 -- the monolayer carbon nanotube characterized by being obtained by the manufacture approach of one of monolayer carbon nanotubes.

[Claim 8] claim 1 thru/or 6 -- the porous body raw material which consists of a metal used by the manufacture approach of one of monolayer carbon nanotubes, and carbon.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Field of the Invention]** Invention of this application relates to the manufacture approach of a monolayer carbon nanotube, the monolayer carbon nanotube obtained by that cause, and a porous body raw material. Invention of this application relates to the porous body raw material used by the manufacture approach of a monolayer carbon nanotube that generation effectiveness was raised more, and a monolayer carbon nanotube useful, to a micro semi-conductor, a microcapsule, a micro machine, etc. which are obtained by that approach and its approach in more detail.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** In recent years, the research and development of the nano order matter which are represented by next-generation drugs, such as next-generation semi-conductors, such as a micro semi-conductor, and a microcapsule, etc. are performed briskly. And recently, attentions have gathered for the monolayer carbon nanotube as a base ingredient of the nano order matter very much.

**[0003]** Generally as the manufacture approach of a monolayer carbon nanotube, the arc discharge method, the laser ablation method, etc. are used. Obtaining a monolayer carbon nanotube because an arc discharge method generates arc discharge between the carbon electrodes containing a metal, the laser ablation method obtains a monolayer carbon nanotube by irradiating laser at the carbon target containing a metal. In these approaches, the carbon electrode and carbon target which are the raw material of a monolayer carbon nanotube are used as a sintered compact which mixed, pressed and sintered about 2-10-micrometer a metal free particle and a carbon particle.

**[0004]** However, in the manufacture approach of the monolayer carbon nanotube using such a raw material object, since the energy supplied by arc discharge or laser radiation was spread inside a raw material object, all the supply energy could not be used for evaporation of a raw material, and a monolayer carbon nanotube was not able to be manufactured efficiently.

**[0005]** Then, invention of this application makes it the technical problem to provide with a useful monolayer carbon nanotube a micro semi-conductor, a microcapsule, a micro machine, etc. which are made in view of the situation as above, cancel the trouble of the conventional technique, and are obtained by the approach of enabling manufacture of an efficient monolayer carbon nanotube, and its approach.

**[0006]**

**[Means for Solving the Problem]** Then, invention of this application offers invention as follows as what solves the above-mentioned technical problem.

**[0007]** That is, invention of this application provides the 1st with the manufacture approach of the monolayer carbon nanotube characterized by obtaining a monolayer carbon nanotube by supplying energy to the porous body raw material which consists of a metal and carbon first.

**[0008]** Invention of this application is set to the 1st above-mentioned invention the 2nd. And a porous body raw material The manufacture approach of the monolayer carbon nanotube which carries out mixed compression molding of the metallic compounds and carbon which generate gas with heating, and is characterized by heat-treating and obtaining at an elevated temperature to the 3rd The metal inorganic compound whose metallic compounds are a metal nitrate, a carbonate, an oxide, a chloride, a nitride, and a sulfide, Or the manufacture approach of the monolayer carbon nanotube characterized by being one sort of the organic metal compound which are a metal phthalocyanine, a ferrocene, and nickelocene, or a complex, or two sorts or more Metallic compounds in the 4th nickel (NO<sub>3</sub>)<sub>26</sub> (H<sub>2</sub>O)

and Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 (H<sub>2</sub>O), The manufacture approach of the monolayer carbon nanotube characterized by being the combination of NiO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> or to the 5th The manufacture approach of the monolayer carbon nanotube characterized by the mean diameter of the metal particles in metallic compounds being 20nm or less is added. To the 6th The manufacture approach of the monolayer carbon nanotube characterized by supplying energy by the arc discharge method or the ZAPTURE method is offered. [0009] Furthermore, invention of this application provides the 7th also with the porous body raw material which consists of a metal which uses for the 8th the monolayer carbon nanotube characterized by being obtained by the manufacture approach of the monolayer carbon nanotube the above 1st thru/or the 6th one of invention again by the manufacture approach of the monolayer carbon nanotube the above 1st thru/or the 6th one of invention, and carbon.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Although invention of this application has the description as above-mentioned, it explains the gist of that operation below.

[0011] First, the manufacture approach of the monolayer carbon nanotube which invention of this application offers is characterized by obtaining a monolayer carbon nanotube by supplying energy to the porous body raw material which consists of a metal and carbon.

[0012] That is, instead of using the sintered compact of the carbon containing the metal generally conventionally used widely as a raw material object of a monolayer carbon nanotube, by using a porous body raw material, the artificers of this application controlled diffusion of the supply energy in the raw material inside of the body, and found out that the energy efficiency for raw material evaporation could be increased dramatically.

[0013] As a catalyst, this porous body raw material can make metals, such as Fe, Co, nickel, Pt, Pd, and Rh, able to mix into carbon, and what was made into the porous body can be used for it. Metal mixing percentage is good at an initial complement, and if there is an about 1 atom % grade, it is enough.

[0014] By supplying energy to such a porous body raw material, diffusion of supply energy can be controlled and a monolayer carbon nanotube can be manufactured efficiently. As a supply means of energy, various kinds of approaches that, for example, the arc discharge method, the ZAPTURE method, etc. are generally used are applicable.

[0015] The porous body raw material in invention of this application can mix and press the metallic compounds and carbon of the above-mentioned metal which generate gas with heating, and can produce them simply by heat-treating at the elevated temperature beyond that generation-of-gas temperature. The configuration of a porous body raw material etc. can be made arbitrary.

[0016] In this case, as metallic compounds, one sort in the nitrate of the above-mentioned metal, a carbonate, an oxide, a chloride, a nitride, a sulfide or a phthalocyanine, a ferrocene, nickelocene, or a complex or two sorts or more can be used, for example. Furthermore, as metallic compounds, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and using nickel (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 (H<sub>2</sub>O) and Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 (H<sub>2</sub>O) further are shown as a suitable example.

[0017] If these metallic compounds (H<sub>2</sub>O), nickel (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 (H<sub>2</sub>O) and Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6, are heated, it will be decomposed into water, nitrogen, and oxygen, and it will generate gas. [ for example, ] And for example, from the amount of spectrum measured by the programming rate of 30 degrees C / min, and the 1x10 to 5 Pa background pressure, the gas generation temperature by disassembly of a nitride is guessed 800K or less, and it is checked that the generated gas is mostly exhausted by 1470K.

[0018] That is, in invention of this application, it is [ porosity-] made to use the Plastic solid of a monolayer carbon nanotube raw material according to generating of the gas by such heating. And this porous body raw material shall differ that structure from the sintered compact raw material more generally than before used greatly.

[0019] As metallic compounds in invention of this application, it is desirable to use a metal nitrate so that the above thing may also show. There are many amounts of generation of gas which a nitride can set like the decomposition fault, and they are more useful than an oxide to production of a porous body raw material so that clearly also from the chemical formula.

[0020] Furthermore, in invention of this application, with about 20nm or less, the smaller one is more efficient and, as for the metal particles in metallic compounds, particle size can manufacture a monolayer carbon nanotube. For example, when the porous body raw material containing metal particles with a diameter of 20nm is used, it is checked that the amount of the monolayer carbon nanotube manufactured is increased also by about 1.4 times as compared with the case where the porous body raw material containing metal particles with a diameter of 2-10 micrometers is used.

[0021] By this, it is efficient, namely, a monolayer carbon nanotube useful as a base ingredient of nano

order matter, such as a micro semi-conductor and a microcapsule, can be obtained to a large quantity by low cost.

[0022] Along with the attached drawing, an example is shown hereafter, and the gestalt of implementation of this invention is explained in more detail.

[0023]

[Example] The target material as a raw material of a monolayer carbon nanotube was changed variously, and the monolayer carbon nanotube was manufactured using the ZAAPURESHON method. In addition, it carried out to laser on condition that argon gas 600Torr and temperature 1470K using Nd:YAG laser (the wavelength of 532nm, 6 - 7 nanoseconds of pulse die length, the frequency of 10Hz, the beam diameter of 3mm, ablation time amount 60 seconds).

[0024] As target material, six kinds of targets shown in a table 1 were used.

[0025]

[A table 1]

ターゲット		配 合 (atm%)			金属含有率 (atm%)	原 料 (金属、金属化合物)	備考
		C	Ni	Co			
1	CNiCo 多孔質体	99.80	0.10	0.10	0.20	硝酸塩 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6(H <sub>2</sub> O), Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6(H <sub>2</sub> O)	本発明例
2		99.48	0.28	0.26	0.52		
3		99.76	0.12	0.12	0.24	酸化物 NiO, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
4		99.40	0.30	0.30	0.60		
5	CNiCo 焼結体	99.78	0.12	0.12	0.24	直径 2~10 μm の Ni,Co金属粒子	比較例
6		99.40	0.30	0.30	0.60		

[0026] Targets 1-4 are based on invention of this application, and targets 1 and 2 are porous body targets which created nickel  $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  and Co  $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  which are a nitrate  $(\text{H}_2\text{O})$  using NiO and Co  $3\text{O}_4$  whose targets 3 and 4 are oxides as metallic compounds of a raw material. In addition, the magnitude of the metal particles contained in targets 1-4 was about -10micrometer.

[0027] One targets 5 and 6 are sintered compact targets which it is generally used [ targets ] conventionally and made 5-10 micrometers graphite powder, 2-7-micrometer nickel, and Co particle blend and sinter.

<A> Using targets 1-6, laser reinforcement was changed and the monolayer carbon nanotube was manufactured. Consequently, it was checked that the monolayer carbon nanotube is generating as a deposit near the chamber outlet of the ZAAPURESHON equipment.

[0028] Relation with the alimentation of the laser reinforcement and the monolayer carbon nanotube at the time of using targets 1-6 for drawing 1 was shown. Drawing 1 showed that the alimentation of a monolayer carbon nanotube was dependent on laser reinforcement and metal content.

[0029] When metal content compared comparable targets 1, 3, and 5 and targets 2, 4, and 6 and the targets 1-4 which are invention of this application were used, it was shown rather than the case where the conventional targets 5 and 6 are used that more monolayer carbon nanotubes are obtained.

[0030] Furthermore, it was checked that the targets 1 and 2 of invention of this application produced using the nitrate can generate many monolayer carbon nanotubes about 1.7 to 2.4 times rather than the targets 3 and 4 produced using oxide.

<B> In order to check that the deposit obtained above <A> is a monolayer carbon nanotube, the Raman spectrum of a deposit was measured. The measurement result of the Raman spectrum about targets 2, 4, and 6 was shown in drawing 2.

[0031] The absorption peak was looked at to the 165 $\text{cm}^{-1}$ , 1565 $\text{cm}^{-1}$ , and 1592 $\text{cm}^{-1}$  neighborhood by such Raman spectrum. Furthermore, the small peak was looked at by 1470 $\text{cm}^{-1}$  [ peculiar to C60 ], and 1350 $\text{cm}^{-1}$  [ peculiar to amorphous carbon ].

[0032] From this, it was checked that the deposit generated from each target is a monolayer carbon nanotube.

[0033] Moreover, as for the target in invention of this application, it also turned out that they are the same as that of the conventional thing although those structures differ. [ of an essential configuration ]

<C> In order to observe the fine structure of each target in a detail, the cross section of a target was observed with the scanning electron microscope (SEM). The SEM image of targets 1, 3, and 5 was shown in drawing 3 - drawing 5, respectively.

[0034] It was checked that the targets 1 and 3 of invention of this application consist of porous structure which has a very big hole compared with the conventional target 5. Furthermore, it was shown that it is

the porous structure which the direction of a target 1 becomes from a bigger hole than a target 3.

<D> The magnitude of the metal particles in the metallic compounds used as a raw material of a target investigated the effect affect the amount of monolayer carbon nanotube generation.

[0035] About the target material 1, 2, and 3 of invention of this application shown in said table 1, what made particle size of the metal particles in metallic compounds (a)20nm and about (b)10micrometer was prepared, and it considered as target 1a, target 1b, target 2a, and --, respectively. Moreover, also with the conventional target material 5, what set particle size of the metal particles of a raw material to 20nm was prepared, and it was referred to as target 5a.

[0036] Using these seven kinds of targets, laser reinforcement was changed and the monolayer carbon nanotube was manufactured. The result was shown in drawing 6 .

[0037] About target 1a - target 3b, although metal particles with a particle size of 20nm were used, it was checked that the direction can manufacture a lot of monolayer carbon nanotubes than the thing using metal particles with a particle size of 10 micrometers.

[0038] Moreover, a comparison of target 1a using metal particles with a particle size of 20nm, target 2a, target 3a, and target 5a showed that target target 1a of invention of this application, target 2a, and the target 3a had the generation effectiveness of a monolayer carbon nanotube better than the conventional target 5a.

[0039] Of course, this invention is not limited to the above example and it cannot be overemphasized that various modes are possible about details.

[0040]

[Effect of the Invention] It is obtained by the manufacture approach that generation effectiveness was raised more by this invention and approach of a monolayer carbon nanotube, and a micro semi-conductor, a microcapsule, a micro machine, etc. are provided with a useful monolayer carbon nanotube and the porosity raw material used for that approach as explained in detail above.

---

[Translation done.]

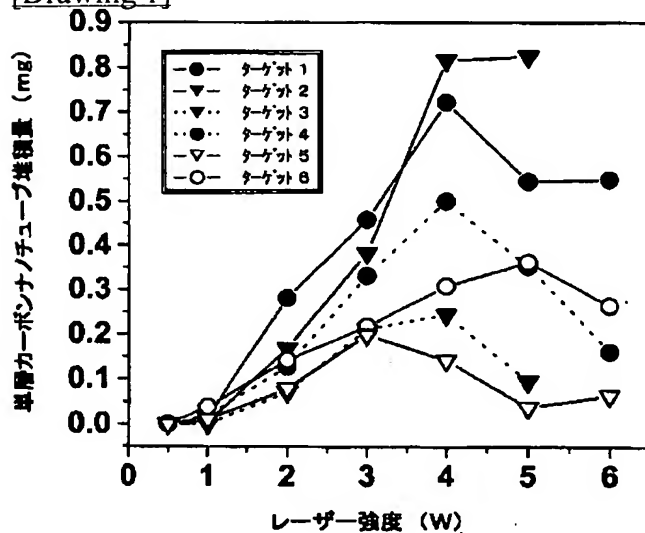
## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

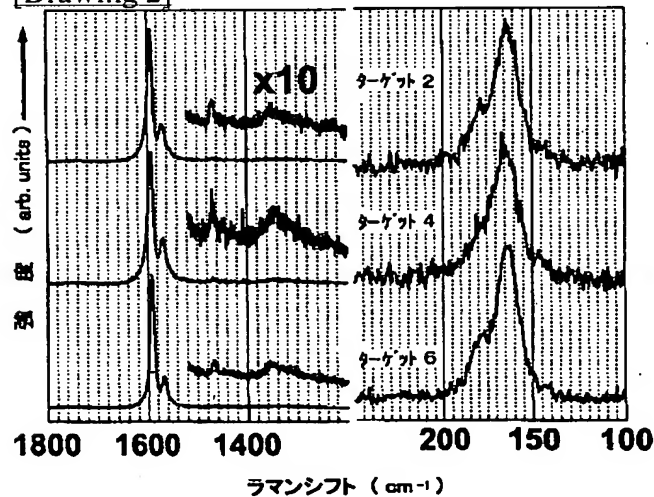
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

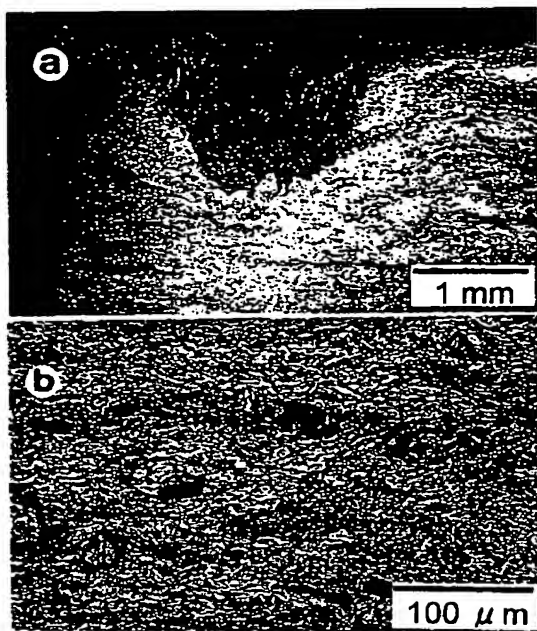
[Drawing 1]



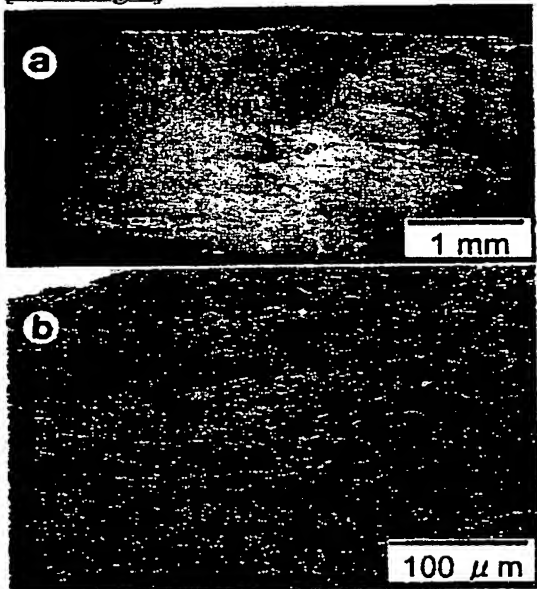
[Drawing 2]



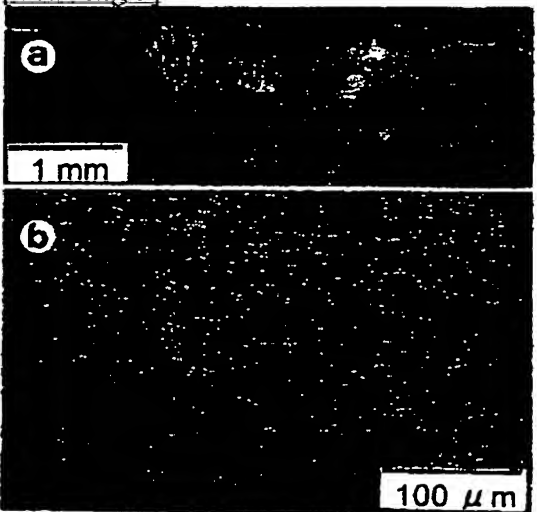
[Drawing 3]



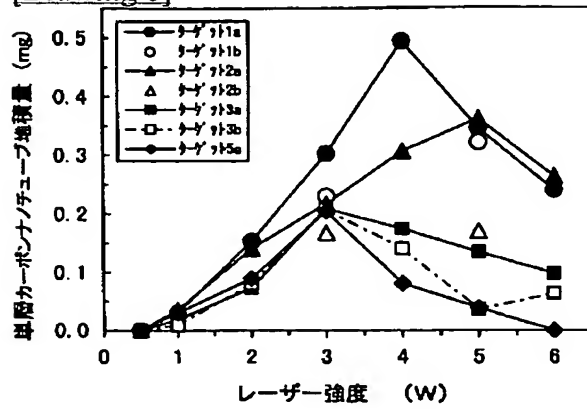
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**